

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-242630  
(43)Date of publication of application : 07.09.2001

---

(51)Int.Cl. G03F 7/11  
G02B 1/11  
G02B 1/10  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 2001-002614 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP  
<IBM>  
(22)Date of filing : 10.01.2001 (72)Inventor : ANGELOPOULOS MARIE  
CATHERINA BABICHI  
ALFRED GRILL  
SCOTT DAVID HALLE  
AAPAN PURAVIN MAHOROWARA  
VISHUNUBUHAI VITTARUBUAI PATEL

---

(30)Priority

Priority number : 2000 480442 Priority date : 10.01.2000 Priority country : US

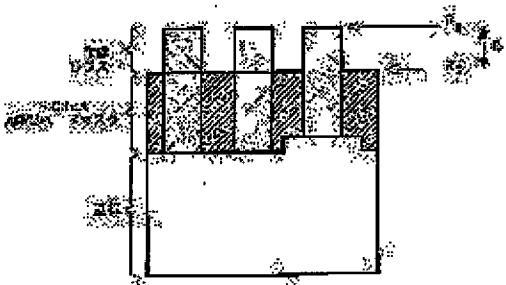
---

(54) LITHOGRAPHIC STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic structure with plural layers including an RCHX layer containing a material of the formula R:C:H:X (where R is one selected from the group comprising Si, Ge, B, Sn, Fe, Ti and a mixture of these and X is absent or one selected from the group comprising O, N, S and F) as at least one layer and with a layer of an energy active material, a method for producing the structure and a method for utilizing the structure.

SOLUTION: The RCHX layer is formed by vapor deposition, the energy active material is patterned to form a pattern and this pattern is transferred to the RCHX layer. The RCHX layer is useful as a hard mask layer, an antireflection layer and a hard mask/antireflection layer.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Patent number] 3506240  
[Date of registration] 26.12.2003  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-242630

(P2001-242630A)

(43)公開日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
G 0 3 F 7/11  
G 0 2 B 1/11  
1/10  
H 0 1 L 21/027

識別記号  
5 0 3

F I  
G 0 3 F 7/11  
G 0 2 B 1/10  
H 0 1 L 21/30

テ-マ-ト(参考)  
5 0 3  
A  
Z  
5 7 4

審査請求 有 請求項の数48 OL (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2001-2614(P2001-2614)  
(22)出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)  
(31)優先権主張番号 0 9 / 4 8 0 4 4 2  
(32)優先日 平成12年1月10日 (2000.1.10)  
(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 390009531  
インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)  
(74)代理人 100086243  
弁理士 梶口 博 (外2名)

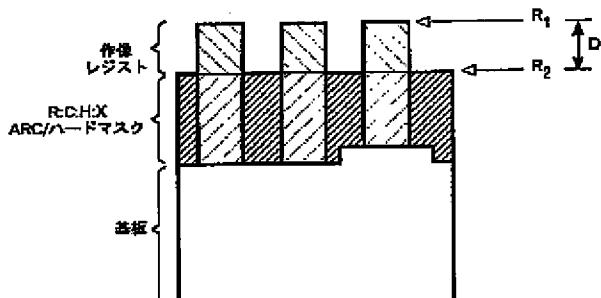
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リソグラフィ構造

(57)【要約】

【課題】 少なくとも1層が構造式R : C : H : X (RはS i、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むRCHX層である複数の層、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造、ならびにその製法および利用方法の提供。

【解決手段】 RCHX層は、蒸着により形成し、エネルギー活性材料をパターニングしてパターンを形成し、このパターンをRCHX層に転写する。RCHX層は、ハードマスク層、反射防止層、およびハードマスク/反射防止層として有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1層が構造式R : C : H : X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むRCHX層である複数の層、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項2】前記RCHX層が、蒸着されたものである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項3】前記各層が、半導体、絶縁体、非金属導体、重合体、ガラス、金属、およびこれらの組み合わせからなる群から選択された基板上に付着されたものである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項4】前記RCHX層が、ハードマスク層、反射防止層、およびハードマスク/反射防止複合層として機能する、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項5】前記エネルギー活性層と前記RCHX層の境界面における反射率が0.01未満である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項6】前記RCHX層が、Si、Ge、SiGe、酸化物、窒化物、および金属からなる群から選択された材料にパターンを転写するハードマスクである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項7】前記RCHX層が、248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、および極端紫外線からなる群から選択された波長における反射防止コーティングである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項8】前記エネルギー活性材料が、248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、および極端紫外線放射からなる群から選択された波長、ならびに電子線、イオンビーム、およびX線照射に感度を有する組成物から選択される、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項9】前記RCHX層の屈折率および吸光係数が、前記RCHX層と前記基板との第1の境界面と、前記RCHX層と前記エネルギー活性材料との第2の境界面における、前記エネルギー活性材料と基板の屈折率および吸光係数とほぼ一致するよう、精細に調整される、請求項3に記載のリソグラフィ構造。

【請求項10】前記RCHX層が、約0から約95原子%のR、約0から約95原子%のC、約0から約50原子%のH、および約0から約70原子%のXを含む、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項11】前記RCHX層の厚みがほぼ均一であり、前記RCHX層の厚みを通じて、光学的に不均一であり、屈折率および吸光係数が勾配を有する、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項12】前記屈折率が、248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、および極端紫外線の波長

において、約1.4から約2.6の間で調節可能である、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項13】前記吸光係数が、248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、および極端紫外線の波長において、約0.01から約0.78の間で調節可能である、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項14】前記吸光係数が、248 nm、193 nm、157 nm、126 nm、および極端紫外線の波長において、さらに好ましくは約0.15から約0.6の間で調節可能である、請求項13に記載のリソグラフィ構造。

【請求項15】前記屈折率が、前記第1の境界面で前記基板の前記表面の屈折率とほぼ一致するように、約1.5に調節され、前記第2の境界面でそれが接触する前記エネルギー活性材料の屈折率とほぼ一致するように、約1.8に調節される、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項16】前記吸光係数が、前記第1の境界面で前記基板の前記主表面の吸光係数とほぼ一致するように、約0.5に調節され、前記第2の境界面でそれが接触する前記エネルギー活性材料の吸光係数とほぼ一致するように、約0.1に調節される、請求項9に記載のリソグラフィ構造。

【請求項17】前記RCHX層が、底部反射防止コーティングとして機能する、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項18】前記エネルギー活性材料が、化学的に増幅されたレジストである、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項19】前記RCHX層が、酸素、フッ素、塩素、臭素、水素、およびこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも1つの化学種を含有するプラズマ中の反応性イオンエッティングにより、パターン形成および除去可能である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項20】構造式R : C : H : Xを有する前記材料の光学的、化学的、および物理的特性が、与えられた照射への露出により著しい影響を受けない、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項21】前記エネルギー活性材料の層の厚みが、500 Åから6000 Åの範囲である、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項22】前記エネルギー活性材料の、前記RCHX層に対するエッチ選択性が1:1より大きい、請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項23】前記RCHX層の、前記基板に対するエッチ選択性が1:3より大きい、請求項3に記載のリソグラフィ構造。

【請求項24】前記RCHX層の下に、1層の窒化物層もしくは1層の酸化物層またはその両方をさらに含む、

請求項1に記載のリソグラフィ構造。

【請求項25】前記RCH<sub>X</sub>層が、化学蒸着、高密度プラズマ、スパッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ・アシスト技術からなる群から選択された放射アシスト技術により蒸着される、請求項2に記載のリソグラフィ構造。

【請求項26】前記リソグラフィ構造が、電子線リソグラフィ、イオンビーム・リソグラフィ、およびX線リソグラフィに使用される、請求項6に記載のリソグラフィ構造。

【請求項27】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上に窒化物層と、

前記窒化物層上に酸化物層と、

前記酸化物層上にRCH<sub>X</sub>層と、

前記RCH<sub>X</sub>層上に感エネルギー層を備え、

前記RCH<sub>X</sub>層が、構造式R:C:H:X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項28】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上に窒化物層と、

前記窒化物層上にRCH<sub>X</sub>層と、

前記RCH<sub>X</sub>層上に感エネルギー層を備え、

前記RCH<sub>X</sub>層が、構造式R:C:H:X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項29】表面を有する基板と、

前記表面上に酸化物層と、

前記酸化物層上にRCH<sub>X</sub>層と、

前記RCH<sub>X</sub>層上に感エネルギー層を備え、

前記RCH<sub>X</sub>層が、構造式R:C:H:X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項30】表面を有する基板と、

前記表面上にRCH<sub>X</sub>層と、

前記RCH<sub>X</sub>層上に感エネルギー層を備え、

前記RCH<sub>X</sub>層が、構造式R:C:H:X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物か

らなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料、およびエネルギー活性材料の層を備えた、リソグラフィ構造。

【請求項31】前記基板が、半導体、金属、非金属導体、セラミック、ガラス、および重合体基板からなる群から選択されたものである、請求項27、28、29または30のいずれか1つに記載のリソグラフィ構造。

【請求項32】前記リソグラフィ構造中に、パターンが形成された、請求項27、28、29または30のいずれか1つに記載のリソグラフィ構造。

【請求項33】基板の表面上に、少なくとも1層が構造式R:C:H:X (RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xは存在しないか、またはO、N、S、Fからなる群から選択されたもの)を有する材料を含むRCH<sub>X</sub>層である複数の層を付着させ、前記複数の層の最上層にエネルギー活性層を付着するステップを含む方法。

【請求項34】RCH<sub>X</sub>層が蒸着したものである、請求項33に記載の方法。

【請求項35】RCH<sub>X</sub>層が、化学蒸着、高密度プラズマ、スパッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ・アシスト技術からなる群から選択された放射アシスト技術により蒸着される、請求項33に記載の方法。

【請求項36】RCH<sub>X</sub>層が、シラン、アルキルシラン、アリールシラン、ゲルマン、アルキルゲルマン、アリールゲルマン、環式ゲルマンからなる群から選択された少なくとも1つの種からなる前駆物質と、Si-O、Ge-O結合およびこれらの混合物を含有する前駆物質から、PECVDにより付着される、請求項35に記載の方法。

【請求項37】RCH<sub>X</sub>層を、酸素、酸化窒素、窒素、フッ素、いおう、および水素の少なくとも1つをさらに含む前駆物質混合物から付着させる、請求項35に記載の方法。

【請求項38】前駆物質がテトラメチルシランである、請求項36に記載の方法。

【請求項39】前駆物質がテトラメチルゲルマンである、請求項36に記載の方法。

【請求項40】前記複数の層中にパターンをエッチングするステップをさらに含む、請求項33に記載の方法。

【請求項41】前記パターンが、最初に前記エネルギー活性層中にパターンを形成した後、前記パターンを前記複数の層の残りの層に、前記エネルギー活性層の前記パターンをマスクとして使用して転写することにより形成する、請求項40に記載の方法。

【請求項42】前記RCH<sub>X</sub>層が、反射防止コーティング、ハードマスク、および反射防止コーティング/ハードマスク複合層として機能する、請求項33に記載の方

法。

【請求項43】前記ハードマスク／反射防止コーティングが、前記エネルギー活性層により被覆された底部層である、請求項33に記載の方法。

【請求項44】前記エネルギー活性層と前記底部ハードマスク／反射防止層との境界面における反射率が約0.01である、請求項33に記載の方法。

【請求項45】前記エネルギー活性層が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線放射ならびに電子線、X線、およびイオンビーム照射に感度を有する組成物からなる群から選択された材料を含む、請求項33に記載の方法。

【請求項46】前記RCHX層が、248nm、193nm、157nm、126nm、および極端紫外線の放射に対して、屈折率が約1.4ないし約2.6であり、吸光係数が約0.01ないし約0.78である、請求項33に記載の方法。

【請求項47】前記RCHX層の屈折率および吸光係数を、前記RCHX材料層と前記基板との第1の境界面と、前記RCHX層と前記エネルギー活性層との第2の境界面における、前記RCHX層と基板の屈折率および吸光係数とほぼ一致するよう、精細に調整する、請求項33に記載の方法。

【請求項48】前記形成されたパターンを、酸素、フッ素、塩素、臭素、水素、およびこれらの混合物からなる群の少なくとも1つを含むプラズマ中での反応性イオンエッチャリングにより、前記RCHX層中に転写する、請求項41に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集積回路(I C)、特に複数の層を有する構造の製造に有用な構造および方法に関するものである。さらに具体的には、本発明は、高解像度のリソグラフィのための反射防止コーティング、ハードマスク、および複合反射防止コーティング／ハードマスクとして機能する材料を含有する、調整可能な、蒸着したシリコン、ゲルマニウム、ホウ素、スズ、鉄、またはチタン、およびこれらの混合物に関するものである。これらの材料およびその構造は、光学的リソグラフィ(248nm、193nm、157nm、126nm)、極端紫外線リソグラフィ(EUV)、電子線(e-beam)リソグラフィ、イオンビームおよびX線リソグラフィに適用することができる。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体装置の生産で、コストと性能の競合を維持する必要性から、業界では装置の集積度を高め、同時に装置の幾何学的寸法を縮小し続けている。装置の小型化を容易にするために、新しいリソグラフィ材料、工程、および装置が考えられている。現在、248nmのリソグラフィが、200nm未満のフィーチャを

印刷するために研究が行われている。このために、開口数(NA)を高めた装置が出現しつつある。NAが高くなると解像度が改善されるが、レジストに投影される空中の像の焦点深度が浅くなる。焦点深度が浅くなるため、厚みを薄くしたレジストが必要になる。レジストの厚みが減少するにつれて、後続の乾式エッチャリングにより、下層の基板へ像を転写するためのマスクとしての効果が少なくなる。すなわち、全部ではなくてほとんどのレジストが後続のパターン転写工程でエッチャリングにより失われる。現在の単層レジスト(SLR)が示すエッチ選択性に著しい改善がなければ、これらのシステムにより、高解像度のリソグラフィに必要なリソグラフィおよびエッチ特性を得ることができない。

【0003】単層レジスト・システムのもうひとつの問題点は、臨界寸法(CD)の制御である。紫外線(UV)および遠紫外線(DUV)波長における基板の反射は、単層レジストのCD制御を高度に制限する定在波効果とレジストのノッチングを生じることは良く知られている。ノッチングは基板の形状と、不均一な基板の反射により生じ、レジスト上の露出エネルギーが局部的に変化する原因となる。定在波は薄膜干渉(TFI)すなわちレジストの厚み全体での、光の強度の周期的変動である。このような光の変動は、レジストの平坦化により下層のトポグラフィ全体で厚みが異なるため導入される。薄膜干渉は、単層フォトレジスト工程のCD制御に主要な役割を果たし、光学的層のわずかな変化でも有効露出線量に大幅な変化を生じる。薄膜干渉効果については、T.ブルンナ(T. Brunner)、「レジスト・プロセスの光学的特性の最適化(Optimization of optical properties of resist processes)」、SPIE講演録、Vol. 1466, p. 297, 1991年に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。

【0004】薄膜干渉を減少させるために、底部反射防止層、すなわちBARC(Bottom anti-reflective coating)が、単層レジストに使用されている。しかし、これらの薄い吸収BARCは根本的な限界がある。これらの材料は通常スピン・コーティングにより塗布する。BARCとレジストの厚みは、反射を最少にするために目標の厚みで操作するのに必要な精度に制御することができない。レジストの厚みは、存在するトポグラフィによっても変動することがある。塗化シリコン、酸化シリコンなどの薄い下層の皮膜は、付着後に厚みが不均一になる傾向がある。薄いBARCは一般にこの薄い下層の皮膜を効果的に平坦化することができない。その結果、レジストへの露出エネルギーに変動を生じる。最近は化学機械研磨によりトポグラフィを減少させる傾向にあるが、それでもトポグラフィ上の皮膜の厚みに著しい変動が生じる。

【0005】プラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)などにより付着させたBARCが現在検討されてい

る。本発明の発明者は、PECVDにより付着させた炭素ARCによる例を考案した。図1および図2は、BARC/単層レジスト法(図1)、および厚いRCHXハードマスク層の上面に、3400Å台の薄いレジストを塗布したRCHX ARC/ハードマスク法(図2)の振動する(swing)曲線の比較を示す。(振動する曲線は、反射率をレジストの厚みに対してプロットしたものである。振幅比(swing ratio)は、振動する曲線のピークと谷の変化と平均値の比である。)RCHXは、R:C:H:Xの式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。図1および図2の結果は、2種類の基板、すなわちシリコンおよびSiO<sub>2</sub>のシミュレーションにより得られたものである。レジストの厚みの関数としての、248nmにおける反射率は、レジストと空気との境界面で測定した。単層レジストのシミュレートした構造(図1の実線)は、Si基板、248nmにおけるn=1.9、k=0.42の、厚みが900Åの底部ARC、および248nmにおけるn=1.8、k=0.02のフォトレジストを含む。底部ARCの光学定数はPECVD ARCの典型的な値である。図2は、n=1.9、k=0.42の、厚みが900Åの底部ARCを使用することにより、シリコン基板上で約2%の振幅比が達成できることを示す。

【0006】同様に、シミュレートしたシリコンおよびSiO<sub>2</sub>層上の2層構造を図2に示す。この構造は、Si基板、248nmにおけるn=1.78、k=0.22の、厚みが4100ÅのRCHX ARCハードマスク層、および248nmにおけるn=1.78、k=0.01の薄いDUVレジストを含む。Si基板上のARC-ハードマスク構造で、薄いARCを使用する工程と同様、4%未満の振幅比が得られた(図2の実線)。ARCが下層のトポグラフィに依存することを示すために、厚み500ÅのSiO<sub>2</sub>をシリコン基板上に付着させた(図1および図2の点線)。図1で見られるように、単層レジスト構造は下層の基板の反射率とトポグラフィに非常に依存するのに対して、ハードマスク/薄いレジスト構造は、下層のトポグラフィの影響を受けなかった。直接CDの変動と解釈できる振幅比が約18%という反射率の大きい変動が、酸化物の下層を有するSLR構造に観察された(図1の点線)。この反射の変動は、CDの変動に直接対応し、レジストの厚みの関数として約18%であり、単層基板上であっても±10%の線幅管理基準を満たさない。反対に、ハードマスク/薄いレジスト構造には、反射率の変動はほとんど見られなかった(図2の点線)。シミュレートしたハードマスク/薄いレジスト構造については、下層の基板の反射率に無関係に、4%未満の振幅比が得られた。データの範囲

全体で、容易に±10%の線幅管理基準を満たす。したがって、光学的見地から、厚いARC/ハードマスク構造は、SLR構造より有利であると見られた。

【0007】SLR中の現像した0.25μm未満のフィーチャを、下層の酸化物、窒化物、またはポリシリコン層に転写するために、プラズマ・エッチングを使用する。パターンを下層の基板に転写する前に、まず薄膜干渉を減少させるのに使用するBARCを介して転写しなければならない。BARC開放のための典型的なエッチ・ガスは、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/フルオロカーボン・プラズマである。レジストとBARCの間のエッチ選択性は、良くても1:1である。厚みが900ÅのBARC層を想定すると、SLRの損失は900Åとなる。このように、BARC開孔(open)の間に著しいレジストの損失が生じる。

【0008】SLRとBARCを組み合わせたシステムを、後の下層のエッチングにマスクとして使用しなければならない。遅いエッチ速度、最少のプロファイルのひずみ(たとえばファセッティング)、およびレジスト表面の微細な荒れがほとんどないことが、マスクの材料に望ましい属性である。さらに、BARC開孔の間に、SLRは線条を発生させ、これが下層に転写されて「ホタテ貝の殻」のように見える。下層の酸化物、窒化物、またはSi材料のホタテ模様、すなわち微細な割れ目の発生は、たとえば接点の解像度の低下、装置の性能の劣化など、望ましくない影響の原因となり、拡散により電荷キャリアの易動性を低下させる。

【0009】最良のリソグラフィ特性を得るには、レジストを可能な限り薄くすることが望ましい。これにより、解像度が高くなり、特定の焦点深度でのより良好なプロセス・ウインドウが得られる。しかし、レジストを薄くすると、レジスト・パターンを下層の基板に転写するのに必要なエッチ特性が得られなくなる。BARC開放の間に、割れ目と荒れとともに、著しいレジストの損失が生じる。この問題は、開始時のレジストの厚みが小さいほど重大になる。このように、現在のBARCを有するSLRレジストでは、進歩したリソグラフィのための統合リソグラフィ/エッチングの解決が得られない。

【0010】単層レジストの限界を一部解決するため、2層レジスト、3層レジスト・システム、および上面作像(TSI)を含む薄膜作像技術が開発されてきた。2層構造では、耐エッチ性のためのSi機能性を含む薄いレジストを、BARCとして機能する露出波長での適当な吸収と、基板エッチングのための適当な耐エッチ性を有する厚い重合体層の上面にコーティングする。しかし厚いレジストと下層の積層のため、この技術は、各転写に対して大きな利点を提供する。しかし、作像レジスト構造にSiを取り込むことは非常に困難で、解像度を限定し、このようなレジスト・システムの性能が低下することがある。これらの薄膜作像技術はすべて、現在の单

層レジスト・プロセスより複雑で高価である。

【0011】優秀なリソグラフィ性能が得られ、下層の基板への効果的なパターン転写を可能にする適切な耐エッチ性が得られる、薄いレジスト・プロセスを開発することが望ましい。このために、現在の有機BARCよりレジストに対するエッチ選択性が良好な、改善されたBARCが必要である。このBARCは、(1) 適切な波長に適したARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) レジストに対して良好なエッチ選択性(1:1を超える)が得られ、(3) レジストの全体的なリソグラフィ性能を制限する残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用のないことが必要である。また、BARCは下層の酸化物、窒化物、およびSiのエッチングに適したハードマスク材料として機能することも望ましい。

【0012】本明細書では、蒸着したシリコン、ゲルマニウム、ホウ素、スズ、鉄、およびチタンを含有する材料の上面に塗布するレジストを含む、改良されたレジスト・プロセスを開示する。これらの材料は、(1) 与えられた波長でBARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 酸窒化シリコンBARCのように残渣、フッティング、アンダーカットを形成する、レジストとマイナスに相互作用する事なく、(3) 従来のBARCと比較してエッチ選択性が改良され、これにより従来のBARCより薄いレジストの使用が可能で、(4) 酸化物/窒化物へのエッチ選択性が優秀で、BARCがハードマスクとしても機能する。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、改良されたレジスト構造を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、複数の層から形成される、改良されたレジスト構造を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、底部層が調整可能な層である、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、底部層が、光学特性と化学的組成が調整可能な、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0017】本発明の他の目的は、底部層が、実質的にレジスト層と相互作用のない、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0018】本発明の他の目的は、蒸着による底部平坦化層の形成を提案することにある。蒸着した皮膜は、2層および3層レジスト構造に一般に使用されるスピンドルコーティングした重合体皮膜と比較して、光学的純度と調整可能性が大幅に増大している。

【0019】本発明の他の目的は、底部層が化学的に拡大した実質的にレジスト層と相互作用のない、複数の層を有するレジスト構造を提供することにある。

【0020】本発明の他の目的は、蒸着したRCHX皮

膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0021】本発明の他の目的は、蒸着したRCHX皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。この皮膜は、(1) 適切な波長に適したBARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング(footing)、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有する。

【0022】本発明の他の目的は、蒸着したRCHX皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。この皮膜は、(1) 適切な波長に適したBARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4) 下層の酸化物、窒化物、およびSi層に対する良好なエッチ選択性を有する。

【0023】本発明の他の目的は、光学的リソグラフィ(248nm、193nm、157nm、126nm)、極端紫外線リソグラフィ(EUV)、電子線(e-beam)リソグラフィ、イオンビーム・リソグラフィ、およびX線リソグラフィに適用できる、蒸着したRCHX皮膜の上面のレジストからなるレジスト構造を提供することにある。

【0024】本発明の他の目的は、各種の作像波長(248、193、157、126nm、および極端紫外線)でARCとして機能するのに必要な光学特性を有する、RCHX皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。これらの皮膜の光学特性、すなわち屈折率(n)および吸光係数(k)を、付着工程における制御された変更により調整することができる。

【0025】本発明の他の目的は、(1) 適切な波長に適したBARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有する、RCHX皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0026】本発明の他の目的は、(1) 適切な波長に

11

適したBARCとして機能する適切な光学特性を有し、  
 (2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4) 下層の酸化物、窒化物、およびSi層に対する良好なエッチ選択性を有する、RCHX皮膜を付着させる方法を提供することにある。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0027】本発明の他の目的は、トリメチルシラン(3MS)、テトラメチルシラン(TMS)、テトラメチルシクロテトラシロキサン、またはオクタメチルシクロテトラシロキサンなどのメチルシラン類を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことがある。

【0028】本発明の他の目的は、テトラメチルゲルマン(TMGS)などのメチルゲルマン類を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことがある。

【0029】本発明の他の目的は、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなどの酸素を含有する前駆物質、NH<sub>3</sub>などの窒素を含有する前駆物質、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>などのフッ素を含有する前駆物質、またはこれらの前駆物質の混合物とともに、メチルシラン類とメチルゲルマン類の混合物を使用するプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により付着を行うことがある。

【0030】本発明の他の目的は、後の下層の酸化物、窒化物、またはSi基板への乾式エッチングによる像の転写で、ハードマスクとして使用することができるRCHX皮膜を蒸着により付着させる方法を提供することにある。

【0031】本発明の目的は、RCHX ARC-ハードマスクの光学的特性、化学的特性、および物理的特性が、適切に調整された付着工程により制御される、複数の相を有するレジスト構造を提供することにある。

【0032】本発明の目的は、光学的特性、化学的特性、および物理的特性が、与えられた照射により著しく影響されない、R:C:H:Xハードマスク材料を提供することにある。

【0033】

【課題を解決するための手段】本発明の広い態様は、蒸着したRCHX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、Xの存在は任意である。

【0034】本発明の広い態様は、RCHX皮膜の光学

10

12

的および化学的特性を、(1) 適切な波長(248、193、157、126nm、および極端紫外線)に適したARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとのマイナスの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有するように調整した、蒸着したRCHX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、皮膜中のXの存在は任意である。

20

【0035】本発明の広い態様は、RCHX皮膜の光学的および化学的特性を、(1) 適切な波長(248、193、157、126nm、および極端紫外線)に適したARCとして機能する適切な光学特性を有し、(2) 残渣、フッティング、アンダーカットを含むレジストとのマイナスの相互作用がなく、(3) レジストに対して良好なエッチ選択性を有し、(4) ハードマスクとして機能するように下層の酸化物、窒化物、およびSi層に対する良好なエッチ選択性を有するように調整した、蒸着したRCHX皮膜の上面にレジストを有するレジスト構造である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、皮膜中のXの存在は任意である。

30

【0036】本発明の他のさらに特定の態様は、RCHX皮膜を付着させる方法である。式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものであり、XはO、N、S、Fおよびこれらの元素の混合物からなる群から選択されたものである。これらの皮膜の光学的、化学的、および物理的特性は、付着工程における制御された変更により容易に調整することができる。ここで形成された皮膜は、248、193、157、126nm、および極端紫外線の放射でARCとして機能するように、個々に調整された屈折率nおよび吸光係数kを有する。

40

【0037】本発明の他のさらに特定の態様は、248、193、157、126nm、および極端紫外線の放射で、個々に調整された屈折率nおよび吸光係数kを有するRCHX皮膜を付着させる方法である。さらに具体的には、248、193、および157nmにおいて、屈折率nを約1.5～2.2に、吸光係数kを約0.01～0.5に調整することができる。

50

【0038】  
 【発明の実施の形態】代表的なレジスト構造は、反射防止コーティングARC上面のレジストで構成される。このレジストを露光・現像後、像をARCを介して、次に下層の酸化物、窒化物、またはシリコン層を介して転写

13

する。最新のリソグラフィ法では、レジストの厚みは通常5000Åのオーダーである。ARCが開孔されている間は、レジストとARCとのエッチ選択性は最高でも1:1であるため、かなりのレジストが失われる。最少フィーチャの寸法が減少を続けているため、レジストを薄くして、解像度を高めるとともに、工程の許容範囲(露出および焦点の対応度)を改善することが望ましい。しかし、レジストを5000Å未満に薄くすると、エッチングの問題を生じる。すなわち、後の酸化物、窒化物、またはSi層への転写エッチングのエッチマスクとして、レジストが十分機能しなくなるためである。この問題に加えて、ARCが開孔されている間は、かなりのレジストが失われるという事実がある。この問題を解決するため、本発明の発明者は、本明細書で改善された蒸着ARC上面のレジストで構成される、改善されたレジスト構造を開示する。このARCは、レジストに対するエッチ選択性が大幅に改善され(>1:1)、酸窒化シリコンARCの性質のように、フッティング、アンダーカット、または残渣を生じるようなマイナスの意味で、レジストとの相互作用を生じることはない。蒸着したARCの光学的特性に加えて、付着工程を変化させることにより調整が可能である。さらに、被膜の厚みの中で調整が可能で、これにより勾配のあるARCを形成することができる。最後に、蒸着ARCは、酸化物、窒化物、およびSiへのエッチングによる転写に関して、酸化物、窒化物、およびSiに対するエッチ選択性が良好であるため、ハードマスクとしても機能する。レジストに対するエッチ選択性の改善により、レジストを500Å未満に薄くすることができるようになった。また、蒸着した材料を、複合ARC-ハードマスクとして機能させることも可能である。

【0039】本発明の実施に有用な材料は、R:C:H:Xの組成を有し、この式で、RはSi、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびこれらの元素の混合物から選択され、XはO、N、S、F、およびこれらの元素の混合物から選択されるが、Xの存在は任意である。

【0040】レジスト/RCHX構造を図3に示す。図4は勾配を持たせた、または調整可能な層を有するRC-HXレジスト構造を示す概略図である。この場合、RC-HX皮膜の光学特性は、皮膜の厚みの中で調整される。層状のARC-ハードマスク構造は、工程のパラメータと前駆物質の組成のいずれかまたは両方を調節することにより、適切なSi、Ge、B、Sn、Fe、およびTi前駆物質を使用する蒸着方法により形成される。Si:C:H:X皮膜の場合、これらは窒素、酸素、およびフッ素を含有する前駆物質のいずれかまたは複数を添加した、または添加しないメチルシランから付着させる。

【0041】Rの好ましい原子%範囲は、好ましくは95原子%以下、より好ましくは0.5~95原子%、最

10

14

も好ましくは1~60原子%、最も高度に好ましくは5~50原子%である。

【0042】Cの好ましい原子%範囲は、好ましくは95原子%以下、より好ましくは0.5~95原子%、最も好ましくは1~60原子%、最も高度に好ましくは5~50原子%である。

【0043】Hの好ましい原子%範囲は、好ましくは50原子%以下、より好ましくは0.5~50原子%、最も好ましくは1~40原子%、最も高度に好ましくは5~30原子%である。

【0044】XとしてOを含む場合、Oの好ましい原子%範囲は、好ましくは70原子%以下、より好ましくは0.5~70原子%、最も好ましくは1~40原子%、最も高度に好ましくは5~30原子%である。

【0045】本発明により形成したRCHX皮膜は、基板および作像レジストの光学特性に一致するよう、皮膜の厚みに沿って任意に勾配を付けることができるよう、屈折率および吸光係数を調整することができる。本発明により形成した皮膜のDUVにおける光学特性とリソグラフィ特性は、酸化物型の材料(TEOS、BSG)および窒化物型の材料(H.C.リー(H.C. Lee)、J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, No. 5, p. 276, 1998およびJ. F. レンベツキー(J.F. Rembetski)、Solid State Technol., Vol. 38, No. 3, p. 67, 1995)など、他のハードマスク材料により得られたものよりはるかに優れている。このように、本発明の厚い平坦化ARC-ハードマスクR:C:H:X材料でコーティングしたSi基板は、248、193、および157nmにおける薄膜妨害および基板反射率を劇的に減少させ、したがってCD制御を改善する。このSi:C:H:X材料は、YO998245Pとして1998年6月29日に米国で出願されたA. グリル(A. Grill)等の「HYDROGENATED OXIDIZED SILICON CARBON MATERIAL」(米国出願番号09/107567)に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。

【0046】本発明の皮膜は、プラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)法により付着させることができ。ひとつの方法では、PECVD法は平行電極反応器中で行われ、基板は電極のひとつの上に置かれる。下記の実施形態では、基板は平行電極PECVD反応器中の電力を供給した電極の上に置かれ、したがって負のバイアスを得る。

【0047】下記は、実施形態の制限されない例を示すリストである。第1の実施形態では、SiCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10sccmのテトラメチルシラン

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

50

15

【0048】第2の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのテトラメチルシランに、

流速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0049】第3の実施形態では、SiCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのトリメチルシラン

10

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

【0050】第4の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速10 sccmのトリメチルシランに、流

速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-200V

【0051】第5の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテラシロキサン

反応器圧力：250ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-150V

【0052】第6の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテラシロキサン

30

反応器圧力：250ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0053】第7の実施形態では、SiCOH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルテラシロキサン

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：180°C

基板バイアス：-200V

【0054】第8の実施形態では、GeCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルゲルマン

反応器圧力：50ミリトル

基板温度：180°C

16

基板バイアス：-250V

【0055】第9の実施形態では、GeCH皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速30 sccmの、アルゴンをキャリア・ガスとしたテトラメチルゲルマン

反応器圧力：100ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-50V

【0056】第10の実施形態では、GeCHO皮膜を下記の条件で付着させる。

前駆物質：流速15 sccmのテトラメチルゲルマンに、流速2 sccmの酸素を混入

反応器圧力：200ミリトル

基板温度：60°C

基板バイアス：-50V

【0057】R : C : O : X皮膜は、平行電極PECVD反応器の接地電極に基板を置いて付着させることもできる。この場合、条件は上述の例に記載したものと類似であるが、基板温度を400°Cまでとし、適切に選択した条件の高密度プラズマ型反応器を使用する。

【0058】バイアス電圧、ガスの流量、圧力、付着温度などの工程パラメータを変更することにより、皮膜の光学特性を変化させることができることに注目された。さらに、出発前駆物質の組成とともに、酸素、窒素、またはフッ素を含有する前駆物質の導入により、これらの皮膜の調整を行うことができる。本明細書では、皮膜の光学的定数を、屈折率nおよび吸光係数kと定義する。一般に、ARC-ハードマスクおよびレジスト系は、ARC-ハードマスク層の最適な光学的パラメータ(nおよびk値)とともに、最適な厚みを得るように調製することができる。このためには、ARC-ハードマスクとレジストの境界面における最小反射率を計算するため、皮膜構造全体の光学的定数に関する知識が必要である。計算は、E. ヘクト(E. Hecht)、A. ザジャック(A. Zajac)共著、1979年ウィリー(Wiley)刊、p. 312～313など、標準的な教科書に説明されているフレネル係数を用いたアルゴリズムに基づいて行う。本発明の方法により調製したRCHX皮膜の好ましい光学的定数は、248、193、157、126 nm、および極端紫外線放射の波長で約n=1.4ないし n=2.6、k=0.01ないしk=0.78の範囲である。最適なARC-ハードマスクの厚みは皮膜の吸収に依存して350ないし50,000 Åの間で変化する。さらに一般的には、kの値は、振幅比を10分の1に縮小した場合、DUVで0.15と0.6の間であつた。屈折率nは1.5と2.3の間で変動する。

【表1】

17

皮膜の組成	$n_{248\text{nm}}$	$k_{248\text{nm}}$	$n_{193\text{nm}}$	$k_{193\text{nm}}$
Si:C:O:II	1.936	0.104	2.005	0.332
Si:C:O:II	1.725	0.158	1.670	0.189
Si:C:H	1.793	0.081	1.853	0.288
Si:C:H	1.993	0.212	1.926	0.536
Si:C:H	1.958	0.456	2.004	0.646
Si:C:H	2.261	0.323	2.236	0.512
Si:C:O:II	1.847	0.186	1.750	0.456
Si:C:O:II	1.987	0.217	1.936	0.316
Si:C:H	2.056	0.567	2.133	0.785
Ge:C:H	2.532	0.562	2.452	0.571
Ge:C:H	1.816	0.233	1.734	0.519
Ge:C:H:O	1.658	0.005	1.895	0.101

18

【0059】ARC/ハードマスク層としても使用可能な上述の窒化シリコンおよび酸窒化シリコン(SiON)材料の根本的な欠点は、レジストの解像度を著しく阻害するレジスト・ポイズニングが激しいことである

(Y. トロイエ (Y. Trouiller)、Microelectron. Eng., Vol. 46, No. 1~4, 1998年, p. 47~50)。レジストのポイズニングを防止するために各種の表面処理を行うことができるが、表面処理後のSiON皮膜の光学特性が変化することや、制御性が悪いことなどの欠点がある。RCHX皮膜はレジストとの相互作用がなく、ARC層としてRCHX皮膜を使用することにより、125nmまでの良好な解像度が得られる。さらに、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンは、通常フルオロカーボンと酸素との混合物でエッチングされ、フォトレジストに対するこれらのエッチ選択性は約1である(佐藤他、J. Vac. Sci. Technol. B, 16(3), 1998年, p. 1038~42)。付着させたポリシランの場合と比較すると、過剰なフォトレジストの損失となり、フォトレジストのプロファイルの劣化が後のエッチング工程に影響する。さらに、窒化シリコンおよび酸窒化シリコンは、パッド塗化物基板のパターン形成には、組成が類似しているため使用できない。

【0060】RCHX皮膜は、従来の遠紫外線フォトレジストに対して良好なエッチ選択性を有する。レジストに対するRCHX皮膜のエッチ選択性が1.5~4:1であることは、高密度プラズマ・エッチャに関連して、ハロゲンまたはフルオロカーボンのいずれかまたは両方を主体とするガスを用いて得られた。これは、従来のARC開孔エッチングに見られるフォトレジストの過剰の損失を防止し、薄いレジストの工程が可能になる。

【0061】RCHX皮膜はまた、酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッチングに使用するフルオロカーボン・プラズマに対する耐エッチング性に優れている。RCHX皮膜と酸化シリコンについて測定したプランケット・エッチング速度は、それぞれ約7および約13のエッチ選択性を示す。RCHX皮膜と窒化シリコンについて測定したプランケット・エッチング速度は、4を超える

エッチ選択性を示す。このことは、RCHX材料が後の酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッチングに優れたハードマスク特性を有することを示唆する。

【0062】本発明のRCHX皮膜の光学的、化学的、および物理的特性は、与えられた照射への露出によって著しい影響を受けない。特に、248~126nmの照射で、著しい結合の分裂も、皮膜組成中の酸素の取り込みも見られない。

【0063】下記の実施例は、本発明の範囲を説明するためのものである。これらの実施例は説明の目的のみに示すものであって、本発明の実施はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0064】実施例1

下記の実施例は、ARC/ハードマスク層に使用するRCHX皮膜の最適な光学定数と厚みを得るための計算を説明するためのものである。パラメータは、ARCとレジストの境界面における反射を減少させるために最適化された。計算は、E. ヘクト (E. Hecht)、A. ザジャック (A. Zajac) 共著、「光学」、1979年ウィリー (Wiley) 刊、p. 312~313など、標準的な教科書に説明されているフレネル係数を用いたアルゴリズムに基づいて行った。これらのシミュレーションは、多くの異なる構造に拡張することが可能で、これらは下記の実施例に限定されるものではない。この実施例でシミュレートされる構造は、Si基板、RCHX ARC-ハードマスク層、およびフォトレジストを含む。検討中のパラメータは、ARC-ハードマスク層の光学定数nおよびkと、皮膜の厚みdである。作像レジストも屈折率、吸光係数k、および皮膜の厚みは固定され、248nmでのn=1.78、k=0.018である。図9は、248nmでのARCとレジストの境界面における反射率を、k=0.25の固定値を使用して、異なる屈折率(n)に対するARCの厚みの関数として示す。シミュレートした構造は、Si基板、ARC-ハードマスク層、およびフォトレジストを含む。これらのシミュレーションは、屈折率の関数としての反射率に著しい変動がないことを示す。たとえば、厚みが3000Åで、2

19

48 nmでの屈折率が  $1.65 < n < 2.0$  である ARC HX ARC-ハードマスク皮膜を選択した場合、著しい反射率の減少（約 0.01）が達成された。図 10 は、248 nmでの ARC とレジストの境界面における反射率を、ARC 皮膜の  $k$  は変化するが、 $n$  は 1.75 に固定された場合について ARC の厚さの関数として示す。シミュレートした層の構造は上述のものと類似である。この場合、吸光係数を増大することにより反射率が高くなり、反射率への影響は、吸光係数のほうが屈折率より強い。

【0065】 $k$  値が約 0.2 またはこれよりわずかに低い ARC 材料が望ましい。R : C : H : X ARC-ハードマスク材料の最適な光学特性は、248 nmでの屈折率が 1.65 ~ 2.0、吸光係数が約 0.18 ~ 約 0.22 の範囲である。このように、厚みが 3000 Å 以上の ARC-ハードマスクを使用することにより、ARC とレジストの境界面における反射率の著しい減少（0.01 未満）を達成することができる。

#### 【0066】実施例 2

下記の実施例は、ARC-ハードマスク材料の光学定数  $n$  および  $k$  の測定方法を示す。この測定法は、各種の工程に利用することが可能で、上述の 2 実施例に限定されるものではない。

【0067】これらの光学定数は、米国カリフォルニア州サンタクララの  $n$  &  $k$  テクノロジー社 ( $n$  &  $k$  Technology) 製造の  $n$  &  $k$  アナライザを用いて測定した。この計器の説明および操作は、米国特許第 4905170 号明細書（1990 年）に記載されており、その教示は本明細書に参照として添付されている。これらは、広帯域分光光度測定、およびフォロウヒ (Forouhi) とブルーマ (Bloemberger) が誘導した光学定数の式（フィジカル・レビュー・ブルティン (Phys. Rev. B) 38, p. 1865 ~ 1874, 1988 年）に基づく方法を使用する。彼らの分析は、広範囲の半導体および誘電体皮膜に適用可能で、遠紫外線～近赤外線の範囲で有効な屈折率  $n$  および吸光係数  $k$  の物理的モデルに基づくものである。どのような材料の  $n(\lambda)$  および  $k(\lambda)$  ( $\lambda$  は波長) スペクトルも、直接測定することはできず、反射率測定値  $R(\lambda)$  のデコンボリューションにより決定する。この測定可能な量は、皮膜の厚み、皮膜と基板の光学定数に依存する。この「 $n$  &  $k$  法」は、反射率測定を容易にする正確、高速、非破壊方法である。反射率の理論値と計算値を比較するため、アルゴリズムを作製することができる。この皮膜の厚みの比較から、 $n(\lambda)$  および  $k(\lambda)$  スペクトルを決定することができる。

【0068】図 11 (a) は、R : C : H : X 材料の  $n$  &  $k$  アナライザにより測定した反射率スペクトル (900 ~ 190 nm) を示す。対応する  $n$  と  $k$  の値は、図 11 (b) にプロットされている。分析した皮膜の厚みは約 4500 Å である。

20

【0069】これらの特定の実施例では、248 nm で  $n$  は約 1.84 から約 1.85 に、 $k$  は約 0.15 から約 0.22 に変動し、実施例 1 の反射率分析と適合する。

#### 【0070】実施例 3

この実施例では、ARC とレジストの境界面での反射率を著しく減少させるため、多層（勾配）RCHX 皮膜を形成する方法を説明する。RCHX ハードマスク層の光学特性を調整することにより、振幅比が非常に低いより広いプロセス・ウインドウが得られる。多層ハードマスク構造（図 4）で、屈折率（ $n$ ）と吸光係数（ $k$ ）はハードマスク層の厚み全体で隣接の層と一致させるために勾配を持たせる。ハードマスク層の  $n$  と  $k$  が完全に隣接の層と一致すれば、ハードマスクとレジストの境界面で反射は生じないはずである。RCHX 皮膜の勾配を持たせた光学定数は、前駆物質の組成および付着条件を変化させるとともに、上述の実施形態で記載した各種の添加物で皮膜をドーピングすることにより達成された。表 1 に、各種の R : C : H : X 材料の光学定数を示す。RCHX 皮膜の 248 nm において屈折率は約 1.6 から約 2.3 の間で変化し、吸光係数は約 0.01 から約 0.5 の間で変化し、それによって多層（勾配）ARC / ハードマスク構造が可能になる。

【0071】発明者は、この実施例は、多層（勾配）ARC / ハードマスク構造によりパターン形成するのに現在使用している従来の単層 ARC に匹敵すると考える。この実施例では、まず第 7 の実施形態で記載した処理条件を使用して、 $n = 2.1$ 、 $k = 0.5$  の、厚みが 3000 Å の皮膜を Si 基板上に付着させた後、第 3 の実施形態で記載した処理条件を使用して、 $n = 1.9$ 、 $k = 0.25$  の、厚みが 200 Å の皮膜を付着させた。図 12 は、248 nm において  $n = 1.75$ 、 $k = 0.21$  の単層 RCHX 皮膜の、ARC とレジストの境界面における反射率（図 12 の実線）と、上記の  $n$  および  $k$  値を有する勾配（多層）RCHX 皮膜の反射率（図 12 の点線）を示す。調整可能な（多層）ハードマスクを使用する工程により、著しい反射率の減少（約 0.001）と、ハードマスクの厚みに対する不感性が達成される。248 nm における Si の反射率が約 0.7 であるため、振幅の減少

#### 【数 1】

$$\propto \sqrt{0.7 / 0.001} = 26$$

が得られる。さらに、多層（勾配）ARC / ハードマスク構造を使用することにより、ARC の厚みからの完全な独立性が達成される。

#### 【0072】実施例 4

下記の実施例は、進歩したレジスト法の ARC-ハードマスク層としての RCHX 皮膜の性能を示すためのもの

である。下記の実施例はまた、R : C : H : X蒸着したARC-ハードマスク材料を使用した0.2 μm以下の装置フィーチャの形成を示すためのものである。上述の実施形態で述べたように、RCHX被膜を8" (20 cm) のウエーハに付着させた。前記のDUVレジストをRCHX皮膜の上面にスピンドルコートィングし、塗布後のペーリングを行った。次にレジストをASMLマイクロステッパーを使用して約48 mJ/cm<sup>2</sup>の線量で248 nmの放射に露出し、露出後のペーリングを行った。次にレジストをLDD 26Wシップレイ(Shipley)現像装置で現像した。図13は、PECVD付着させたテトラメチルシラン皮膜上の、150 nm/L/S現像したDUVレジストのプロファイルの断面SEM像で、レジストとRCHX皮膜の境界面に残渣がないことを示す。DUVレジストの厚みは約3400 Åであり、RCHX(TMS)皮膜の厚みは約2400 Åである。

## 【0073】実施例5

この実施例では、プラズマ・エッティングを用いて、従来の遠UVフォトレジスト・マスクによりR : C : H : X材料をパターンングする能力を示す。図14で見られるように、優秀な異方性と、フォトレジストに対して1.2の適切な選択性を有する厚みが240 nmのRCHX皮膜における150 nmのライン・アンド・スペースのフィーチャを描く高密度プラズマ・エッチャ中でハロゲンまたはフルオロカーボンを主体とするガスを使用した。フォトレジストに関して4を超えるプランケット・エッチ選択性が、侵略性の低いプラズマ・エッティングにより観察された。

【0074】最小エッチ・バイアスで得られる垂直プロファイルと、酸化シリコン、窒化シリコンなどの一般的な基板材料(実施例6で述べるような)に対する優秀な耐エッティング性により、R : C : H : X材料がハードマスクの優秀な候補である。

## 【0075】実施例6

この実施例は、酸化シリコンおよび窒化シリコンのエッティングに使用するフルオロカーボン・プラズマに対するR : C : H : X材料の優秀な耐エッティング性を示す。図15に要約した2つの異なるプラズマ・ガスに対するRCHX皮膜と酸化シリコンについて測定したプランケット・エッチ速度は、それぞれ約7および約13のエッチ選択性を示す。RCHX皮膜と窒化シリコンについて測定し図16に示したプランケット・エッチ速度は、4を超えるエッチ選択性を示す。このデータは、R : C : H : X材料が後のエッティングに対して優秀なハードマスク特性を有することを示唆する。

## 【0076】実施例7

下記の実施例では、1つの材料と1つの工程を不要にする、付着させたRCHX皮膜を使用する統合スキームを説明する。この場合のRCHX皮膜はARCおよび酸化物ハードマスク層の代わりとなり、後の窒化物のエッ

チング工程でのARCとハードマスクを兼ねた役割を果たす。フォトレジスト・パターンは、高密度プラズマ・エッチャでC<sub>12</sub>ガスを使用して、付着させたRCHX皮膜に再現性良く転写される。これは、エッティングの選択性で高度に異方性の特質により可能となる(図1

4)。プランケットRCHX皮膜のフォトレジストへの選択性が約2であることは、従来のARCのフォトレジストへの選択性の約1より優れている。このことは、従来の工程と比較して、より多くのフォトレジストが不变のまま次のエッティング工程へ行くことを意味する。次にパターンは、フルオロカーボンを主成分とするプラズマにより窒化物に転写される。これは窒化物と付着されたRCHX皮膜との選択性が十分高いためである。工程全体の順序を図17に要約する。

## 【0077】実施例8

この実施例は、付着させたRCHX皮膜を、従来の積層の底部ARCの代わりに使用することを示す。工程の流れは、図18に要約されている。フォトレジスト・パターンを、C<sub>12</sub>プラズマ・エッティングを使用して付着させたRCHX皮膜へ転写した後、フォトレジストをアッシングした。RCHXフィーチャはフルオロカーボン・プラズマにより酸化物層に転写された。酸素と比較して、RCHXのエッチ速度が低いため、このパターン転写が可能になる。2つの異なるフルオロカーボン・プラズマに固有の選択性を図15に示す。後の工程の流れは、図18に示したように従来の工程と同様である。RCHXをARCとして使用すると、皮膜の厚みは約90 nmしかないので、フォトレジストに対するエッチ選択性が高くなる侵略性の低いエッティング条件を使用することができる。これにより、従来のARC開孔エッティングに見られた、過剰なフォトレジストの損失が防止される。

【0078】上記の実施例における皮膜はプラズマ・エンハンス化学蒸着(PECVD)により作製したが、同様の皮膜はどのような放射支援技術によっても作製することができる。このような放射支援技術には、PECVDのほか、高密度プラズマ(HDP)、スペッタリング、イオンビーム、電子線、およびレーザ支援技術がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】底部ARCを有する単層レジストの振動する(swing)曲線を示すグラフである。

【図2】RCHX ARCハードマスク・レジスト法の振動する曲線を示すグラフである。

【図3】RCHX ARCハードマスク・レジスト構造を示す図である。

【図4】RCHX(勾配)層を有するARCハードマスク構造を示す概略図である。

【図5】テトラメチルシラン(前駆物質)の化学構造を示す図である。

23

【図6】トリメチルシリラン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

【図7】テトラメチルシリクロテトラシロキサン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

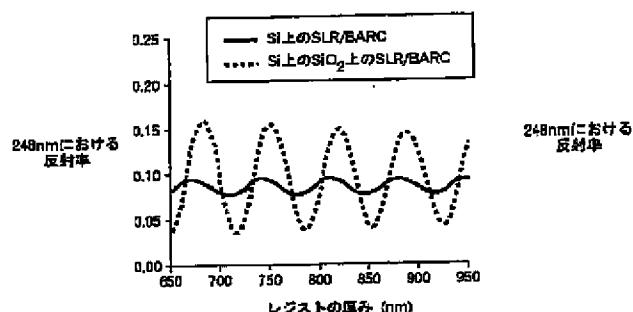
【図8】テトラメチルゲルマン（前駆物質）の化学構造を示す図である。

【図9】固定値  $k = 0.25$  を使用した、屈折率（n）の各値に対する、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

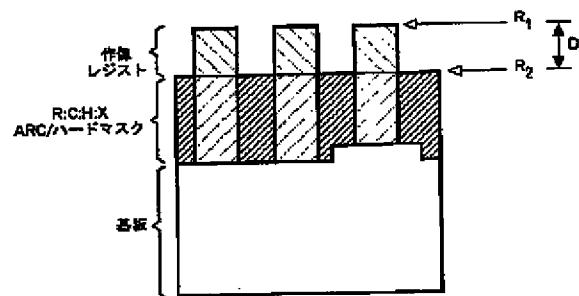
【図10】固定値  $n = 1.75$  を使用した、吸光係数（k）の各値に対する、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

【図11】実施例2に記載した厚みが約4500 ÅのR : C : H : X材料の、反射率の測定値および計算値（900 nmから190 nmまで）を示すグラフ（a）、および、波長の関数としての対応するnおよびk値を示すグラフ（b）である。

【図1】



【図3】



【図12】単層ARC（実線）および勾配（多層）RC HX ARC（点線）についての、ARCの厚みの関数として、248 nmにおけるARCとハードマスク／レジストとの境界面の反射率を示すグラフである。

【図13】PECVDにより付着させたテトラメチルシリランARCハードマスク層上の、150 nm/L/S現像レジスト・プロファイルの断面を示す走査型電子顕微鏡写真から書きおこした図である。

【図14】エッチとしてレジストを使用したエッチRC HX皮膜の150 nm/L/Sプロファイルの断面を示す走査型電子顕微鏡写真から書きおこした図である。

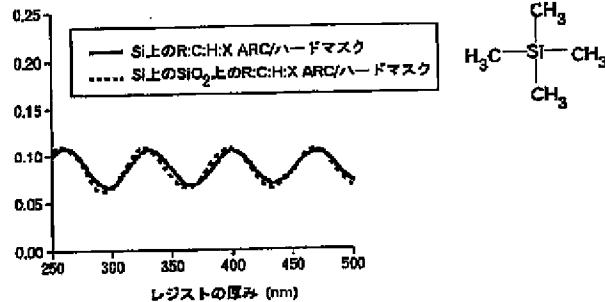
【図15】RCHX皮膜と酸化シリコンのエッチ速度を示す図である。

【図16】RCHX皮膜と窒化シリコンのエッチ速度を示す図である。

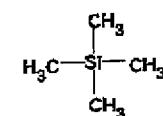
【図17】1つの材料および1つの工程を不要にする、RCHX皮膜を使用した工程を示す図である。

【図18】従来の積層における従来の底部ARCの代わりにRCHX皮膜を使用した工程を示す図である。

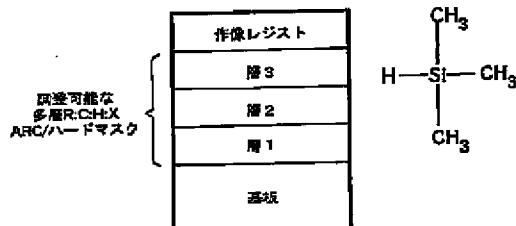
【図2】



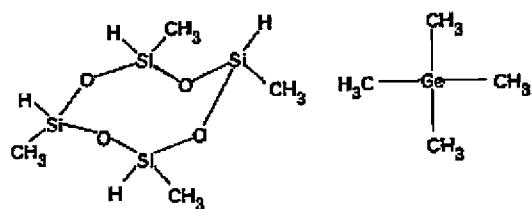
【図5】



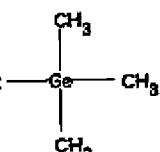
【図4】



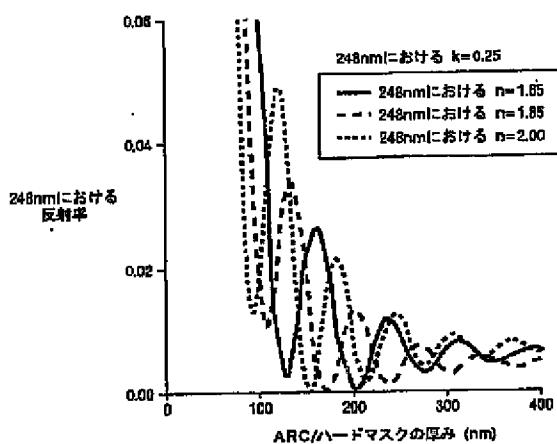
【図7】



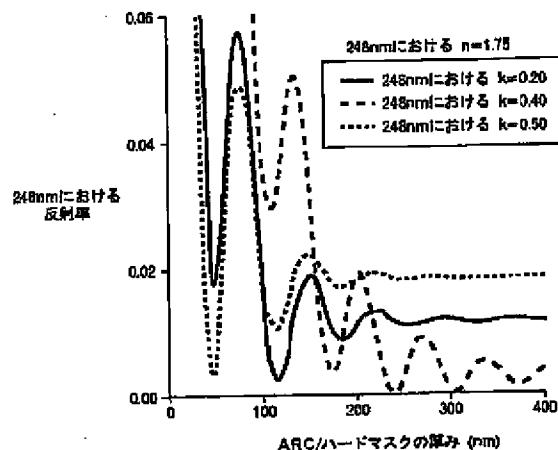
【図8】



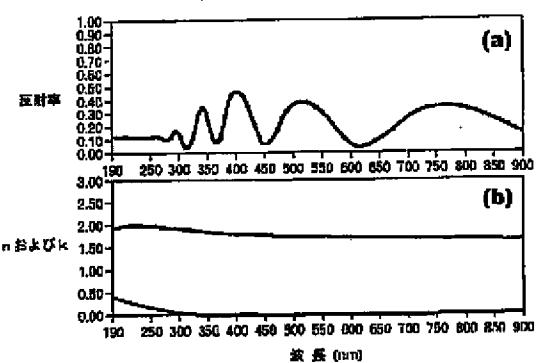
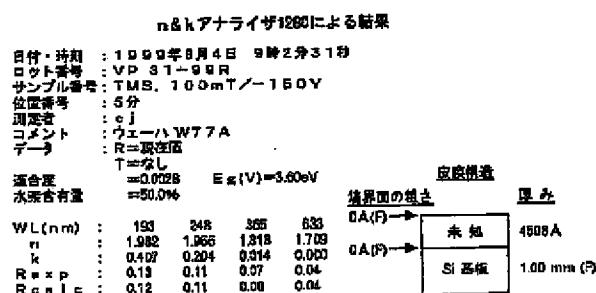
【図9】



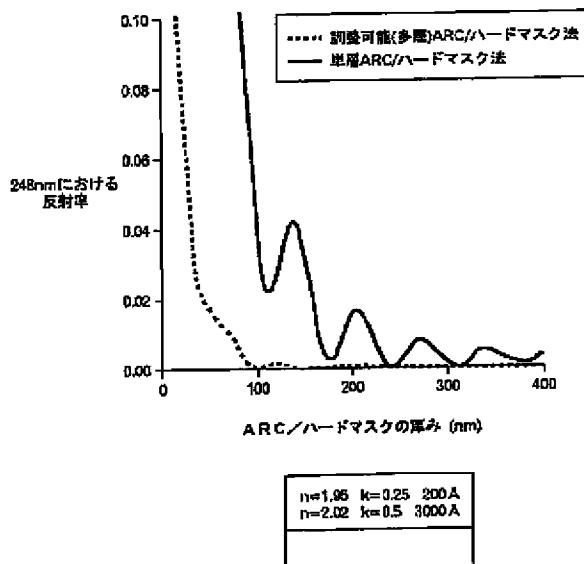
【図10】



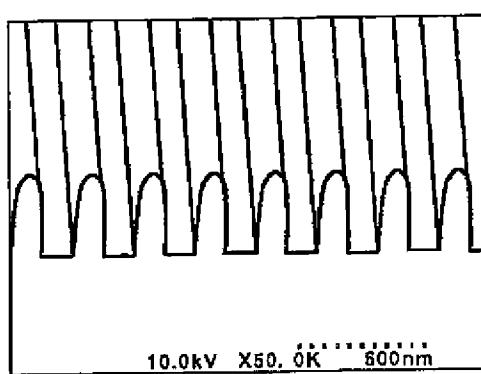
【図11】



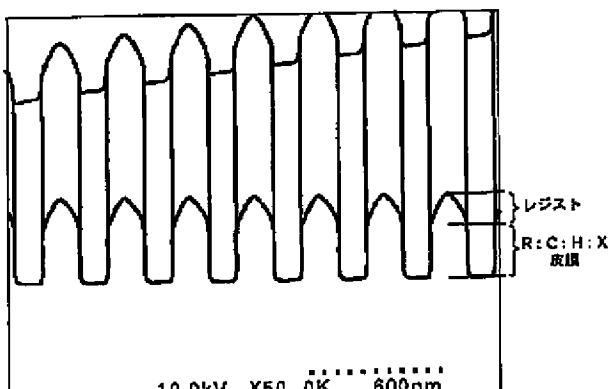
【図12】



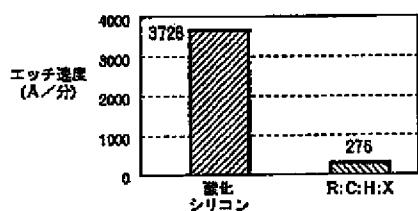
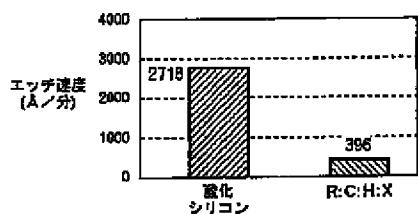
【図13】



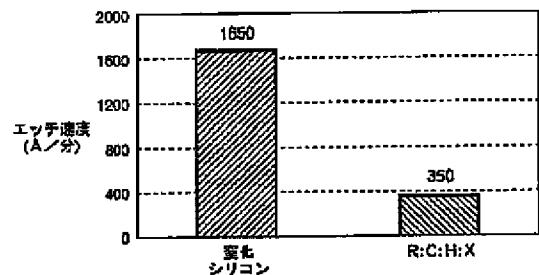
【図14】



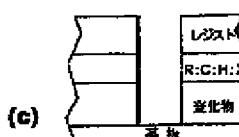
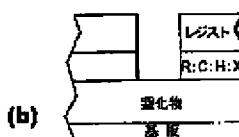
【図15】



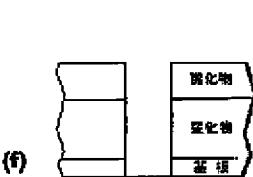
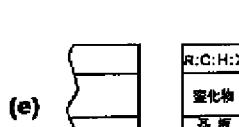
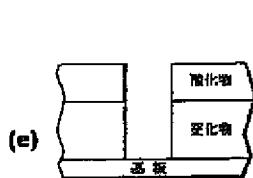
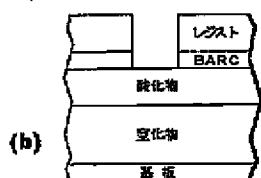
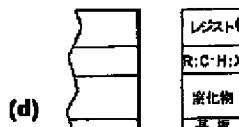
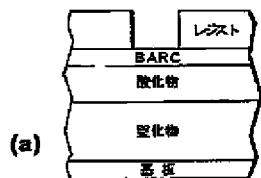
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 マリー・アングロプロス

アメリカ合衆国10567 ニューヨーク州コートランド イースト・ヒル・ストリート  
30

(72)発明者 キャサリーナ・パビチ

アメリカ合衆国10514 ニューヨーク州チャッパケイ パーチウッド・クローズ

153

(72)発明者 アルフレット・グリル

アメリカ合衆国10605 ニューヨーク州ホワイト・プレインズ オーヴァルック・コード 85

(72)発明者 スコット・デヴィッド・ハレ

アメリカ合衆国12533 ニューヨーク州ホープウェル・ジャンクション インスブルック・プラヴァード 45

(72)発明者 アーバン・プラヴィン・マホロワラ  
アメリカ合衆国10606 ニューヨーク州本  
ワイト・プレインズ マートル・ストリー  
ト 14

(72)発明者 ヴィシュヌブハイ・ヴィッタルブアイ・パ  
テル  
アメリカ合衆国10598 ニューヨーク州ヨ  
ークタウン・ハイツ ウィロウェイ・スト  
リート 2289